

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095493 A1

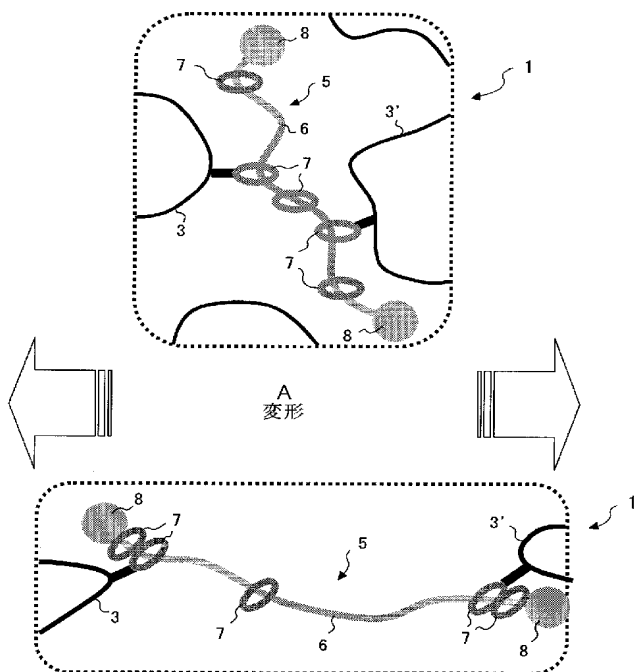
- (51) 国際特許分類: C08G 85/00, 65/333
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006062
(22) 国際出願日: 2005 年3 月30 日 (30.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-102702 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
(71) 出願人 および
(72) 発明者: 伊藤 耕三 (ITO, Kohzo) [JP/JP]; 〒1160002 東京都荒川区荒川3 丁目2 1 番2 号7 0 8 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木戸 脇 匡俊 (KIDOWAKI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2770024 千葉県柏市若葉町1 1 - 1 2 - 3 0 3 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 井波 実 (INAMI, Minoru); 〒1020093 東京都千代田区平河町2 丁目3 番1 1 号 花菱イマス平河町ビル4 階 成瀬・稲葉・井波特許事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIC MATERIAL HAVING POLYROTAXANE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリロタキサンを有するポリマー材料、並びにその製造方法



A..DEFORMATION

(57) Abstract: A material combining properties possessed by crosslinked polymers with stretchability or viscoelasticity. The material comprises a polyrotaxane and a polymer, wherein the polyrotaxane comprises cyclic molecules, a linear molecule which pierces the cyclic molecules to form a clathrate therewith, and blocking groups disposed respectively at both ends of the linear molecule so as to prevent the cyclic molecules from separating from the linear molecule, and the polyrotaxane has been bonded to part or all of the polymer through the cyclic molecules.

(57) 要約: 本発明は、架橋ポリマーが有する特性と伸縮性又は粘弾性とを併せて有する材料及びその製造方法を提供する。本発明は、ポリロタキサン及びポリマーを有する材料であって、該ポリロタキサンは、環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有し、ポリロタキサンとポリマーの一部又は全部とが、環状分子を介して結合する材料を提供する。

WO 2005/095493 A1



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ポリロタキサンを有するポリマー材料、並びにその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ポリロタキサンを有する材料、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、コンタクトレンズ、塗料などの架橋ポリマーを含有する製品が種々存在する。しかしながら、該架橋ポリマーは架橋点から次の架橋点までの距離が均一ではないため、架橋ポリマーに張力を加えた場合、架橋点間の距離が短い箇所から破壊され、不均一に破壊するという問題点を有していた。例えば、塗料の場合、張力は、塗布後の乾燥によって生じる力に該当し、乾燥後に塗布面にクラックが生じるなどの問題点を有していた。また、コンタクトレンズの場合、張力は使用に伴い加えられる可能性があり、レンズ面に傷が生じるなどの問題点を有していた。

[0003] 一方、環状分子(回転子:rotator)の開口部が直鎖状分子(軸:axis)によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両末端(直鎖状分子の両末端)に、環状分子が脱離しないように封鎖基を配置して成るポリロタキサンを複数架橋してなる架橋ポリロタキサンが、特許文献1に開示されている。この架橋ポリロタキサンは、環状分子の移動によって生じる粘弾性を有する。このため、架橋ポリロタキサンに張力が加えられたとしても、この作用により該張力を架橋ポリロタキサン内で均一に分散させる。したがって、上述の架橋ポリマーとは異なり、クラック又は傷が生じることはない。しかしながら、材料を架橋ポリロタキサンのみで構成すると、相対的に高価になるという問題点を有する。また、架橋ポリロタキサンのみでは、適用する材料に求められる特性を有しない場合がある。

特許文献1:特許第3475252号公報。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明の目的は、上記問題を解決することにある。

具体的には、本発明の目的は、架橋ポリマーが有する特性と架橋ポリロタキサンが

有する特性とを併せて有する材料及びその製造方法を提供することにある。換言すると、本発明の目的は、架橋ポリマーが有する特性と伸縮性又は粘弾性とを併せて有する材料及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリロタキサン及びポリマーを有する材料であって、該ポリロタキサンの環状分子を介してポリロタキサンとポリマーの一部又は全部とを結合させる構成を採用することにより、上記課題が解決できることを見出した。具体的には、本発明者らは、次の発明を見出した。

[0006] <1> ポリロタキサン及びポリマーを有する材料であって、該ポリロタキサンは、環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有し、前記ポリロタキサンと前記ポリマーの少なくとも一部とが、前記環状分子を介して結合する、上記材料。

[0007] <2> ポリロタキサン及びポリマーを有する材料であって、該ポリロタキサンは、環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有し、前記環状分子は直鎖状分子上を移動可能であり、前記ポリロタキサンと前記ポリマーの少なくとも一部とが、前記環状分子を介して結合し、前記環状分子の移動により材料の伸縮が可能である、上記材料。

[0008] <3> 上記<1>又は<2>において、ポリマーは、該ポリマーのすくなくとも一部が物理的及び／又は化学的に架橋しているのがよい。

<4> 上記<1>～<3>のいずれかにおいて、ポリロタキサンとポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(ポリマー))が1/1000以上であるのがよい。

[0009] <5> 上記<1>～<4>のいずれかにおいて、ポリマーが、主鎖又は側鎖に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<6> 上記<1>～<5>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等;及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0010] <7> 上記<1>～<6>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

<8> 上記<1>～<7>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定され

ない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0011] <9> 上記<1>～<8>のいずれかにおいて、環状分子は、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリル、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<10> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子であるのがよい。

<11> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子であり、該シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれるのがよい。

[0012] <12> 上記<1>～<11>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよい α -シクロデキストリンであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<13> 上記<1>～<12>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

[0013] <14> 上記<1>～<13>のいずれかにおいて、ポリマーとポリロタキサンの環状分子とは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

<15> 上記<14>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

[0014] <16> 上記<14>又は<15>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアル

デヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

<17> 上記<1>～<16>のいずれかにおいて、材料は、光学材料、コンタクトレンズ、生体材料、医療用材料、タイヤ用材料、塗布剤、及び接着剤からなる群から選ばれるのがよい。

[0015] <18> ポリロタキサン及びポリマーを有する材料の製造方法であって、

a) 環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンとポリマーとを混合する工程、

b) 前記ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程、及び

c) 前記ポリマーの少なくとも一部と前記ポリロタキサンとを、前記環状分子を介して結合させる工程、を有する、上記方法。

[0016] <19> <18>において、環状分子は直鎖状分子上を移動可能であり、ポリロタキサンとポリマーの少なくとも一部とが環状分子を介して結合し、環状分子の移動により材料の伸縮が可能であるのがよい。

<20> 上記<18>又は<19>において、b) 工程中、ポリマーの少なくとも一部を化学架橋するのがよい。

[0017] <21> 上記<18>～<20>のいずれかにおいて、c) 工程をb) 工程後に行うのがよい。

<22> 上記<18>～<20>のいずれかにおいて、c) 工程をb) 工程前に行うのがよい。

<23> 上記<18>～<20>のいずれかにおいて、b) 工程とc) 工程とをほぼ同時に行うのがよい。

[0018] <24> 上記<18>～<23>のいずれかにおいて、ポリロタキサンとポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(ポリマー))が1/1000以上であるのがよい。

[0019] <25> 上記<18>～<24>のいずれかにおいて、ポリマーが、主鎖又は側鎖

に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<26> 上記<18>～<25>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルスチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル—メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル—ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0020] <27> 上記<18>～<26>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

<28> 上記<18>～<27>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレ

ン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてもよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0021] <29> 上記<18>～<28>のいずれかにおいて、環状分子は、 $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<30> 上記<18>～<29>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子であるのがよい。

<31> 上記<18>～<29>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子であり、該シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれるのがよい。

[0022] <32> 上記<18>～<31>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてもよい α -シクロデキストリンであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<33> 上記<18>～<32>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

[0023] <34> 上記<18>～<33>のいずれかにおいて、ポリマーとポリロタキサンの環状分子とは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

<35> 上記<34>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

[0024] <36> 上記<34>又は<35>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

<37> 上記<18>～<36>のいずれかにおいて、材料は、光学材料、コンタクトレンズ、生体材料、医療用材料、タイヤ用材料、塗布剤、及び接着剤からなる群から選ばれるのがよい。

[0025] <38> ポリロタキサン及びポリマーを有する材料の製造方法であつて、a)環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンと、前記ポリマーを構成するモノマーとを混合する工程;b)前記モノマーを重合してポリマーを形成する工程;c)前記ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程、及びd)前記ポリマーの少なくとも一部と前記ポリロタキサンとを、前記環状分子を介して結合させる工程、を有する、上記方法。

[0026] <39> 上記<38>において、環状分子は直鎖状分子上を移動可能であり、ポリロタキサンとポリマーの少なくとも一部とが環状分子を介して結合し、環状分子の移動により材料の伸縮が可能であるのがよい。

<40> 上記<38>又は<39>において、c)工程で、ポリマーの少なくとも一部を化学架橋するのがよい。

[0027] <41> 上記<38>～<40>のいずれかにおいて、b)工程とc)工程とをほぼ同時に行うのがよい。

<42> 上記<38>～<41>のいずれかにおいて、c)工程とd)工程とをほぼ同時に行うのがよい。

<43> 上記<38>～<41>のいずれかにおいて、b)工程とc)工程とd)工程とをほぼ同時に行うのがよい。

[0028] <44> 上記<38>～<40>のいずれかにおいて、d)工程をc)工程前に行うのがよい。

<45> 上記<38>～<40>のいずれかにおいて、d)工程をc)工程後に行うのがよい。

[0029] <46> 上記<38>～<45>のいずれかにおいて、ポリロタキサンとポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(ポリマー))が1/1000以上であるのがよい。

[0030] <47> 上記<38>～<46>のいずれかにおいて、ポリマーが、主鎖又は側鎖に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<48> 上記<38>～<47>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル—スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル—メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等;及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル—ブタジエ—スチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこ

これらの誘導体からなる群から選ばれるのがよく、例えばポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

[0031] <49> 上記<38>～<48>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

<50> 上記<38>～<49>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0032] <51> 上記<38>～<50>のいずれかにおいて、環状分子は、 $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

<52> 上記<38>～<51>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてよいシクロデキストリン分子であるのがよい。

<53> 上記<38>～<51>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてよいシクロデキストリン分子であり、該シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれるのがよい。

[0033] <54> 上記<38>～<53>のいずれかにおいて、環状分子が置換されていてよい α -シクロデキストリンであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのが

よい。

<55> 上記<38>～<54>のいずれかにおいて、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

[0034] <56> 上記<38>～<55>のいずれかにおいて、ポリマーとポリロタキサンの環状分子とは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

<57> 上記<56>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

[0035] <58> 上記<56>又は<57>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

<59> 上記<38>～<58>のいずれかにおいて、材料は、光学材料、コンタクトレンズ、生体材料、医療用材料、タイヤ用材料、塗布剤、及び接着剤からなる群から選ばれるのがよい。

発明の効果

[0036] 本発明により、架橋ポリマーが有する特性と架橋ポリロタキサンが有する特性とを併せて有する材料及びその製造方法を提供することができる。換言すると、本発明により、架橋ポリマーが有する特性と伸縮性又は粘弾性とを併せて有する材料及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ポリロタキサン及びポリマーを有する材料を提供する。該材料中、ポリロタキサンは、環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有する。また、本発明の材料は、ポリロタキサンとポリマーの少なくとも一部とが、

環状分子を介して結合することを特徴とする。

本発明の材料は、上記構成を有することにより、次のような作用を有する。即ち、環状分子は直鎖状分子上を移動可能である。したがって、材料に力(張力及び／又は応力)が負荷された場合、該環状分子の移動により材料の伸縮が可能とすることができる。

[0038] 本発明の材料について、図1を用いて説明する。図1は、本発明の材料1の概念図を示す。本発明の材料1は、ポリマー3及びポリロタキサン5を有する。ポリロタキサン5は、直鎖状分子6、環状分子7、及び封鎖基8を有してなる。ポリマー3及びポリマー3'とポリロタキサン5とは、環状分子7を介して結合してなる。図1(a)に示すような材料1に、矢印方向の変形の応力が負荷された場合、材料1は、図1(b)に示すような形態を採ることができる。即ち、環状分子7が直鎖状分子6に沿って移動可能であるため(換言すると、直鎖状分子が環状分子内を移動可能であるため)、変形の応力を材料内で吸収することができる。一方、従来のポリロタキサンを有しない材料の場合、図示しないが、変形の応力が負荷された場合、材料内で該応力を吸収することができず、ポリマー間の結合が切断される。

[0039] 本発明の材料は、材料中、ポリロタキサンとポリマーとが結合又は架橋する。ポリマー同士が架橋していても、ポリロタキサン同士が架橋していてもよい。より具体的には、本発明は、i) ポリロタキサンとポリマーとが結合又は架橋し、ポリマー間が架橋し且つポリロタキサン間が架橋する材料; ii) ポリロタキサンとポリマーとが結合又は架橋し且つポリロタキサン間が架橋する一方、ポリマー間は架橋しない材料; iii) ポリロタキサンとポリマーとが結合又は架橋し且つポリマー間が架橋する一方、ポリロタキサン間は架橋しない材料; iv) ポリロタキサンとポリマーとが結合又は架橋する一方、ポリマー間が架橋せず且つポリロタキサン間が架橋しない材料;を提供することができる。なお、i) ~ iv) のいずれの場合であっても、ポリマーは、ポリロタキサンとの結合又は架橋を介して、もしくはポリマー同士の架橋を介して、架橋ポリマーを形成する。

本発明の材料中にポリロタキサンが存在することにより、上述したような材料の伸縮が可能となる。したがって、本発明において、ポリロタキサンは、材料中に存在するのがよい。ポリロタキサンの材料中の量は、材料に求められる性質に依存し、例えばポリ

ロタキサンとポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(ポリマー))が1/1000以上、即ちポリマー1000に対してポリロタキサンが1以上存在するのがよい。

本発明の材料中のポリマーは、少なくとも一部がポリマー間において物理的及び／又は化学的に架橋しているのがよい。

[0040] 本発明の材料のポリマーは、特に限定されないが、主鎖又は側鎖に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0041] 本発明におけるポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。2種以上のポリマーを有していてもよく、2種以上のポリマーを有する場合には、少なくとも1種のポリマーがポリロタキサンと環状分子を介して結合しているのがよい。本発明の材料のポリマーがコポリマーである場合には、2種、3種又はそれ以上のモノマーから成ってもよい。コポリマーである場合、ブロックコポリマー、交互コポリマー、ランダムコポリマー、グラフトコポリマーなどの1種であるのがよい。

[0042] ポリマーの例として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリルスチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルメチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル—ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド

類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されない。なお、誘導体として、上述の基、即ち—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。

[0043] 本発明の材料のポリロタキサンの直鎖状分子として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸、セルロース系樹脂(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等)、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん等及び／またはこれらの共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレンやアクリロニトリル—スチレン共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートや(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル—メチルアクリレート共重合樹脂などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル—酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等；及びこれらの誘導体又は変性体、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル—ブタジエン—スチレン共重合体(ABS樹脂)、ナイロンなどのポリアミド類、ポリイミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどのポリジエン類、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン類、ポリスルホン類、ポリイミン類、ポリ無水酢酸類、ポリ尿素類、ポリスルフィド類、ポリフォスファゼン類、ポリケトン類、ポリフェニレン類、ポリハロオレフィン類、並びにこれらの誘導体を挙げることができ、例えばポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよく、特にポリエチレングリコールであるのがよい。

本発明における直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より

好ましくは3.5万以上であるのがよい。

[0044] 本発明の材料のポリロタキサンの封鎖基は、環状分子が直鎖状分子から脱離しない作用を有する基であれば特に限定されないが、例えばジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

[0045] 本発明の材料のポリロタキサンの環状分子は、 $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するのがよい。なお、光架橋基として、ケイ皮酸、クマリン、カルコン、アントラセン、スチリルピリジン、スチリルピリジニウム塩、スチリルキノリウム塩などを挙げることができるがこれらに限定されない。

[0046] 環状分子は、置換されていてよいシクロデキストリン分子であるのがよく、該シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれるのがよい。

ポリロタキサン中の環状分子の少なくとも一部は、上述のように、ポリマーの少なくとも一部と結合する。この際、環状分子が有する基、例えば $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基などが、ポリマーが主鎖及び／又は側鎖に有する基、例えば $-OH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COOH$ 基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基などと、化学反応を介して、結合するのがよい。

[0047] 本発明の材料において、環状分子が置換されていてよい α -シクロデキストリンであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

本発明の材料において、環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

- [0048] 環状分子の包接量が最大値に近い状態であると、直鎖状分子上の環状分子の移動距離が制限される傾向が生じる。移動距離が制限されると、材料の伸縮の度合いが制限される傾向が生じるため、好ましくない。

なお、環状分子の最大包接量は、直鎖状分子の長さや環状分子の厚さにより、決定することができる。例えば、直鎖状分子がポリエチレングリコールであり、環状分子が α -シクロデキストリン分子の場合、最大包接量は、実験的に求められている(Macromolecules 1993, 26, 5698-5703を参照こと。なお、この文献の内容はすべて本明細書に組み込まれる)。

- [0049] 本発明の材料において、ポリマーとポリロタキサンの環状分子とは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

- [0050] 本発明の材料は、上述のように、ポリロタキサンの存在により、伸縮性をもたらすことができる。なお、上述のように、伸縮性は、ポリロタキサンの量、上述の包接量などに依存し、材料に求められる特性に応じて、これらの量を制御するのが好ましい。

本発明の材料は、伸縮性が求められるポリマー材料に適用することができる。このポリマー材料として、例えば光学材料、コンタクトレンズ、生体材料、医療用材料、タイヤ用材料、塗布剤、及び接着剤など；並びに環境関連材料、生活用品、土木建築材料、電池関連材料、食品、健康用品、スポーツ用品及びその材料、衣料・ファッション用材料、繊維、玩具・エンターテインメント用材料、芸術関連材料、自動車関連材

料などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0051] また、これらの材料として、次のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

即ち、本発明の材料の適用範囲は、例えば、輪ゴム、パッキング材料、寒天培地、生地、スポーツシューズなどの靴底、ヘルメット、プロテクターなどのクッション材又は衝撃吸収材、自動車や種々の装置の緩衝材(バンパー)、おもちゃ、装置の摩擦部分のコーティング材(例えばポンプのハウジング又は摺動部分のためのコーティング材)、接着剤、密封のためのシール材、除湿剤又は結露除去材、ウォーターベッドに類似するベッドマット用充填材、特撮用材料又は模型用材料、ソフトコンタクトレンズ用材料(特に、高い含水率及び／又は優れた強度を有するソフトコンタクトレンズ用材料)などの光学材料、タイヤ用材料、電気泳動用ゲル、ガムなどに準ずる新規食材、イヌ用ガム、人工角膜、人工水晶体、人工硝子体、人工皮膚、人工筋肉、人工関節又は人工軟骨など、並びに豊胸用材料などの生体適合性材料を含む生体材料、湿布材又は創傷被覆材などの体外に用いる医療用材料、ドラッグデリバリーシステム、耳栓、ウェットスーツ、野球場の外野の壁に設けられている保護マット、パソコンのアームレスト、子供用オムツ、サニタリーナプキン又は大人用失禁用品などの使い捨てサニタリー用品、写真用感光材料、芳香剤、種々の塗料及び上述のコーティング材を含むコーティング材などの塗布剤、分離機能膜、水膨潤ゴム、止水テープ、土嚢、杭引き抜き材用材料、油中水分除去材料、調湿材、吸湿ゲル化剤、除湿剤、屋内人工スキー場の人工雪用材料、建築物用耐火被覆材、土石流防止材、コンクリート敷設用材料などのコンクリート製品、廃泥ゲル化剤、逸泥防止剤、土壌保水剤又は育苗用培地などの緑化材料、クロマトグラフィー担体用材料、バイオリアクター担体用材料、もしくは燃料電池の各種要素材料、例えば電解質などの種々の電池材料などを挙げることができる。

[0052] 上述の材料は、例えば次のような方法により製造することができる。

即ち、本発明の材料の製法の一態様は、a)環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンとポリマーとを混合する

工程;b)ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程、及びc)ポリマーの少なくとも一部とポリロタキサンとを、環状分子を介して結合させる工程、を有する。

[0053] b)工程において、ポリマーの少なくとも一部を化学架橋するのがよい。化学架橋は、例えば架橋剤を用いて行うことができる。架橋剤として、上述のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0054] 上記c)工程は、b)工程後に行っても、b)工程前に行ってもよい。また、b)工程とc)工程とをほぼ同時に行ってもよい。

[0055] a)の混合工程は、用いるポリマーに依存するが、溶媒なしで行っても溶媒中に行ってもよい。溶媒を用いる場合、該溶媒として、水、トルエン、キシレン、ベンゼン、アニソール、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0056] b)の架橋工程は、従来より公知のポリマー架橋条件下で行うのがよい。例えば、次のような条件を挙げることができるが、これらに限定されない。例えば、ア)ポリマーがエポキシ基のような活性な置換基を有している場合、加熱又はアミンや酸無水物のような活性水素の存在により架橋反応を生じさせることができる。また、光酸発生剤、光塩基発生剤の存在下で光照射をすることでも架橋反応を生じさせることができる。イ)ポリマーがビニル基のような不飽和二重結合を有している場合、熱又は光ラジカル発生剤の存在下、加熱又は光照射により架橋反応を生じさせることができる。ウ)ポリマーが前述の光架橋基を有している場合、加熱又は光照射により架橋反応を生じさせることができる。エ)ポリマーが水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を有している場合、多置換イソシアネート類やカルボジイミド類、トリアジン類、シラン類の存在により架橋反応を生じさせることができる。オ)ポリマーが種々の基を有していない場合であっても電子線照射により架橋反応を生じさせることもできる。

[0057] c)の結合工程は、ポリマーが主鎖及び／又は側鎖に有する基、例えば—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基などと

、環状分子が有する基、例えば—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基などを化学反応させることにより、行うのがよい。c)の結合工程の条件は、ポリマーが有する基、環状分子が有する基などに依存する。結合工程の条件は、例えば、上述の架橋条件を同様に用いることができるが、これに限定されない。

[0058] また、本発明の材料は、次のような製法によっても製造することができる。

即ち、本発明の材料の製法の一態様は、a)環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンと、ポリマーを構成するモノマーとを混合する工程;b)モノマーを重合してポリマーを形成する工程;c)ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程;及びd)ポリマーの少なくとも一部とポリロタキサンとを、環状分子を介して結合させる工程;を有する。

[0059] 上記方法において、c)工程で、ポリマーの少なくとも一部を化学架橋するのがよい。化学架橋は、例えば架橋剤を用いて行うことができる。架橋剤として、上述のものを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0060] 上記方法において、b)工程とc)工程とをほぼ同時に行うのがよい。また、c)工程とd)工程とをほぼ同時に行うのがよい。さらに、b)工程とc)工程とd)工程とをほぼ同時に行ってもよい。

上記とは代わって、d)工程をc)工程前又はc)工程後に行ってもよい。

[0061] モノマーを重合しポリマーを形成工程の条件は、用いるモノマーなどに依存する。それらの条件は、従来より公知の条件を用いることができる。

[0062] 本発明の製法に用いるポリロタキサン、ポリマー、環状分子、直鎖状分子、封鎖基などは、上述したものと同じものを用いることができる。なお、ポリマーを構成するモノマーは、該ポリマーに依存するが、該ポリマーを形成できる限り、特に限定されない。

[0063] 以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0064] <ポリロタキサンの調製>

<<PEGのTEMPO酸化によるPEG-カルボン酸の調製>>

PEG (分子量3.5万) 10g、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) 100mg、及び臭化ナトリウム1gを水100mlに溶解した。得られた溶液に市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度約5%) 5mlを添加し、室温で攪拌しながら反応させた。反応が進行すると添加直後から系のpHは急激に減少するが、なるべくpH:10~11を保つように1N NaOHを添加して調製した。pHの低下は概ね3分以内に見られなくなったが、さらに10分間攪拌した。エタノールを最大5mlまでの範囲で添加して反応を終了させた。塩化メチレン50mlでの抽出を3回繰返して無機塩以外の成分を抽出した後、エバポレータで塩化メチレンを留去した。温エタノール250mlに溶解させた後、-4℃の冷凍庫に一晩おいてPEG-カルボン酸、即ちPEGの両末端をカルボン酸(-COOH)に置換したもの、を析出させた。析出したPEG-カルボン酸を遠心分離で回収した。この温エタノール溶解-析出-遠心分離のサイクルを数回繰返し、最後に真空乾燥で乾燥させてPEG-カルボン酸を得た。収率95%以上。カルボキシル化率95%以上。

[0065] <<PEG-カルボン酸と α -CDとを用いた包接錯体の調製>>

上記で調製したPEG-カルボン酸3g及び α -CD7.5gをそれぞれ別々に用意した70℃の温水50mlに溶解させた後、両者を混合し、その後、冷蔵庫(4℃)中で一晩静置した。クリーム状に析出した包接錯体を凍結乾燥し回収した。

[0066] <<アダマンタンアミンとBOP試薬反応系を用いた包接錯体の封鎖>>

上記包接錯体にアダマンタンアミン0.13g、BOP試薬(ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシ-トリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート)0.38g、ジイソプロピルエチルアミン0.14mlを脱水ジメチルホルムアミド(DMF) 50mlに溶解した溶液を加え、よく振り混ぜた後、冷蔵庫中で一晩静置した。その後、メタノール50mlを加え、攪拌、遠心分離、上澄みの除去、を行った。次いで、DMF/メタノール=1:1混合溶液100mlを加え、同様の操作を2回行った。さらにメタノール100mlを用いて同様の操作を2回行い、得られた沈澱を真空乾燥した後、ジメチルスルホキシド(DMSO) 50mlに溶解した。この溶液を純水700ml中に滴下してポリロタキサンを析出させた。析出したポリロタキサンを遠心分離で回収し、真空乾燥した。さらに同

様の再沈澱操作を行い、ポリロタキサン9gを得た。得られたポリロタキサンをNMR測定した結果、CDとPEGモノマーとの比(モル比)は、CD:PEGモノマー=11:100であった(包接率:22%)

[0067] << α -CDのオキシメチル化 >>

上記で得られたポリロタキサン5gを、脱水DMSO100mlに溶解し、ナトリウムメキシシドの28%メタノール溶液3.8g(ポリロタキサン中の α -CD分子の水酸基18等量に対して5.4等量に相当)を加えた後、メタノールを減圧留去した。ヨウ化メチル2.8gを加え、24時間攪拌後、反応液を精製水で150mlに希釈し、該希釈液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて48時間、水道水の流水下で透析した。さらに、1000ml精製水中で12時間の透析を4回を行い、凍結乾燥し、 α -CDのOH基の一部がOCH₃基に置換されたメチル化ポリロタキサンを得た(メチル化率:30%)。収量は4.6gであった。

$^1\text{H-NMR}$ 、(CDCl_3-d_6 、300MHz) δ (ppm) 3.0–4.2(m、18.4H)、4.8–5.2(m、3.8H)、5.3–6.0(m、1H)。

[0068] <本発明の材料の調製>

ポリビニルアルコール(「PVA」と略記する、重合度:2000)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。この溶液にメチル化ポリロタキサン(M_w _{PEG}:3.5万、メチル化率:30%、包接率:22%)10mgを加えて溶解させた。この混合液に、ジビニルスルホン(以下「DVS」と略記する)10 μL を添加し、25°Cで20時間静置し、PVAとメチル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物A-1を得た(PVA:メチル化ポリロタキサン(重量比)=5:1)。

[0069] (比較例1)

PVA(重合度:2000)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5%溶液1.0mlを準備し、5°Cとした。これに、DVS10 μL を添加し、25°Cで20時間静置し、PVAのゲル化物A-2を得た。

[0070] ゲル化物A-1及びA-2の粘弾性曲線を測定したところ、表1及び図2の結果を得た。表1及び図2から分るように、本発明の材料であるゲル化物A-1は、メチル化ポリロタキサンの存在により、伸長率が向上したことがわかる。

[0071] [表1]

表 1. ゲル化物 A-1 及び A-2 の粘弾性特性

ゲル化物	伸長率 (%)	最大応力 (kPa)	剛性 (kPa)
A-1	320	35	12
A-2	149	25	20

実施例 2

[0072] PEGの分子量を50万とし、CD:PEGモノマー＝29:200(包接率:29%)とし、メチル化率:30%とした以外、実施例1と同様に、メチル化ポリロタキサンを調製した。

[0073] <本発明の材料の調製>

PVA(重合度:2000)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、メチル化ポリロタキサン($M_{w, PEG}$:50万、メチル化率:30%、包接率:29%)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液を調製した。PVAの溶液1.0mlに、メチル化ポリロタキサンの溶液3mgを加えて溶解させた。この混合液に、DVS10 μ Lを添加し、5℃で20時間静置し、PVAとメチル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物A-3を得た(PVA:メチル化ポリロタキサン(重量比)=100:3)。

[0074] (比較例2)

PVA(重合度:2000)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5%溶液1.0mlを準備し、5℃とした。これに、DVS10 μ Lを添加し、5℃で20時間静置し、PVAのゲル化物A-4を得た。

[0075] ゲル化物A-3及びA-4の粘弾性曲線を測定したところ、表2及び図3の結果を得た。表2及び図3から分るように、本発明の材料であるゲル化物A-3は、メチル化ポリロタキサンの存在により、伸長率が向上したことがわかる。

[0076] [表2]

表 2. ゲル化物 A-3 及び A-4 の粘弾性特性

ゲル化物	伸長率 (%)	最大応力 (kPa)	剛性 (kPa)
A-3	334	3.3	0.8
A-4	291	6.6	2.3

実施例 3

[0077] 実施例1と同様の方法により、ポリロタキサンを調製した。

＜ α -CDのヒドロキシプロピル化＞

上記で得られたポリロタキサン5.0gを1N-NaOH水溶液50mlに溶解し、プロピレンオキシド10gを加えた。室温で24時間攪拌した後、塩酸で中和した。この溶液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて48時間、水道水流水下で透析した。さらに、2000ml精製水中で12時間の透析を4回行った。凍結乾燥を行い、得られた生成物(ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン)の収量は5.0gであった(ヒドロキシプロピル化率:33%対OH基)。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz) δ (ppm) 1.0(s、3.0H)、3.1-4.0(m、14.0H)、4.3-5.1(m、3.1H)、5.3-6.0(m、1.0H)。

[0078] <本発明の材料の調製>

PVA(重合度:500)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。この溶液にヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、メチル化率:30%、包接率:22%)10mgを加えて溶解させた。この混合液に、DVS10 μL を添加し、25℃で20時間静置し、PVAとメチル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(PVA:ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(重量比)=5:1)。

実施例 4

[0079] PEGの分子量を50万とし、CD:PEGモノマー=29:200(包接率:29%)とし、ヒドロキシプロピル化率:35%とした以外、実施例3と同様に、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを調製した。

＜本発明の材料の調製＞

PVA(重合度:500)を1N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :50万、ヒドロキシプロピル化率:35%、包接率:29%)を1N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液を調製した。PVAの溶液1.0mlに、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの溶液3mgを加えて溶解させた。この混合液に、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル20 μL を添加し、50℃で20時間静置し、PVAとヒドロキシプロピル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(PVA:ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(重量比)=1000:3

)。

実施例 5

[0080] <本発明の材料の調製>

ポリアクリル酸(以下「PAA」と略記する、平均分子量:25000)を1N NaOH水溶液に溶解し、15wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例1と同様の方法で調製したポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、包接率:29%)を1N NaOH水溶液に溶解し、15wt%溶液を調製した。PAAの溶液1.0mlに、ポリロタキサンの溶液50 μ Lを加えて混合させた。この混合液に、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル20 μ Lを添加し、50℃で20時間静置し、PAAとポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(PAA:ポリロタキサン(重量比)=20:1)。

実施例 6

[0081] <本発明の材料の調製>

PAA(平均分子量:25000)を1N NaOH水溶液に溶解し、15wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例1と同様の方法で調製したメチル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、メチル化率:30%、包接率:29%)を1N NaOH水溶液に溶解し、15wt%溶液を調製した。PAAの溶液1.0mlに、メチル化ポリロタキサンの溶液20 μ Lを加えて混合させた。この混合液に、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル20 μ Lを添加し、50℃で20時間静置し、PAAとポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(PAA:ポリロタキサン(重量比)=50:1)。

実施例 7

[0082] <本発明の材料の調製>

PAA(平均分子量:25000)を1N NaOH水溶液に溶解し、10wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例4と同様の方法で調製したヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :50万、ヒドロキシプロピル化率:35%、包接率:29%)を1N NaOH水溶液に溶解し、10wt%溶液を調製した。PAAの溶液1.0mlに、メチル化ポリロタキサンの溶液10 μ Lを加えて混合させた。この混合液に、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル20 μ Lを添加し、50℃で20時間静置し、PAAとポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(PAA:ポリロタキサン(重量比)=100:1)。

実施例 8

[0083] <本発明の材料の調製>

コラーゲンを0.03N NaOH水溶液に溶解し、2wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例1と同様の方法で調製したメチル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、メチル化率:30%、包接率:29%)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、2wt%溶液を調製した。コラーゲンの溶液0.5mlに、メチル化ポリロタキサンの溶液0.5mlを加えて混合させた。この混合液に、DVS10 μ Lを添加し、25°Cで20時間静置し、コラーゲンとメチル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(コラーゲン:メチル化ポリロタキサン(重量比)=1:1)。

実施例 9

[0084] <本発明の材料の調製>

コラーゲンを0.03N NaOH水溶液に溶解し、2wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例4と同様の方法で調製したヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :50万、ヒドロキシプロピル化率:35%、包接率:29%)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、2wt%溶液を調製した。コラーゲンの溶液1mlに、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの溶液25 μ Lを加えて混合させた。この混合液に、DVS10 μ Lを添加し、25°Cで20時間静置し、コラーゲンとヒドロキシプロピル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(コラーゲン:ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(重量比)=40:1)。

[0085] (比較例3)

実施例8及び9との比較のために、コラーゲンのみを用いゲル化を行った。コラーゲンを0.03N NaOH水溶液に溶解し、2wt%溶液1.0mlを調製した。この溶液にDVS10 μ Lを添加し、25°Cで20時間静置し、ゲル化物を得た。

得られたゲル化物は実施例8及び9のゲル化物に比べ非常に脆く、手で触ると壊れた。一方、実施例8及び9のゲル化物は、弾力があり触っても簡単には壊れなかった。このことからポリロタキサンの存在によりゲル化物の強度が向上したことがわかる。

実施例 10

[0086] <本発明の材料の調製>

ヒドロキシエチルセルロース(「HEC」と略記する)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例1と同様の方法で調製したメチル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、メチル化率:30%、包接率:29%)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液を調製した。HECの溶液1mlに、メチル化ポリロタキサンの溶液0.1mlを加えて混合させた。この混合液に、DVS10 μ Lを添加し、25℃で20時間静置し、HECとメチル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(HEC:メチル化ポリロタキサン(重量比)=10:1)。

実施例 11

[0087] <本発明の材料の調製>

ヒドロキシプロピルセルロース(「HPC」と略記する)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液1.0mlを調製した。また、これとは別に、実施例4と同様の方法で調製したヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :50万、ヒドロキシプロピル化率:35%、包接率:29%)を0.03N NaOH水溶液に溶解し、5wt%溶液を調製した。HPCの溶液1mlに、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの溶液10 μ Lを加えて混合させた。この混合液に、DVS10 μ Lを添加し、25℃で20時間静置し、HPCとヒドロキシプロピル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物を得た(HPC:ヒドロキシプロピル化ポリロタキサン(重量比)=100:1)。

実施例 12

[0088] 実施例3と同様の方法により、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを調製した。

<ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンへのメタクリロイル基導入>

上記で得られたヒドロキシプロピル化ポリロタキサン3gをDMSO30mlに溶解し、2-イソシアナトエチルメタクリレート 0.06gを加えた。24時間攪拌後、反応溶液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて12時間、水道水の流水下で透析した。さらに、2000ml精製水中で12時間の透析を2回行い、凍結乾燥し、OH基の一部がメタクリロイルオキシエチルカルバモイル基に置換されたメタクリロイル化ポリロタキサンを得た(導入率:1.5%対水酸基)。収量は2.5gであった。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、400MHz) δ (ppm) 1.0(s, 31H)、1.9(s, 0.8 H) 3.0–4.2(m, 92H)、4.3–6.2(m, 25H)。

[0089] <ポリビニルアルコールへのメタクリロイル基導入>

PVA(重合度500)5gをDMSO50mlに溶解し、2-イソシアナトエチルメタクリレート 0.35gを加えた。6時間攪拌後、反応溶液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて12時間、水道水の流水下で透析した。さらに、2000ml精製水中で12時間の透析を2回行い、凍結乾燥し、OH基の一部がメタクリロイルオキシエチルカルバモイル基に置換されたメタクリロイル化PVAを得た。収量は4.5gであった。

[0090] <本発明の材料の調製>

上記メタクリロイル化ポリビニルアルコール(「MAPVA」と略記する、重合度:500)及び、上記メタクリロイル化ポリロタキサンの10wt%水溶液をそれぞれ用意した。MAPVAの溶液0.9mlに、メタクリロイル化ポリロタキサンの溶液0.1mLを加えて混合させ、ここへ1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノンを0.01g加え攪拌した。この混合液に超高圧水銀灯(350W)を用いて光照射を行うと、約30秒でMAPVAとメタクリロイル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物が得られた(MAPVA:メタクリロイル化ポリロタキサン(重量比)=9:1)。

実施例 13

[0091] PEGの分子量を50万とし、CD:PEGモノマー=29:200(包接率:29%)とし、ヒドロキシプロピル化率:35%とした以外、実施例12と同様に、メタクリロイル化ポリロタキサンを調製した。

<本発明の材料の調製>

実施例12と同様に合成したメタクリロイル化ポリビニルアルコール(「MAPVA」と略記する、重合度:500)及び、上記メタクリロイル化ポリロタキサン($M_{w_{PEG}}$:50万)の5wt%水溶液をそれぞれ用意した。MAPVAの溶液0.99mlに、メタクリロイル化ポリロタキサンの溶液0.01mLを加えて混合させ、ここへ1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノンを0.01g加え攪拌した。この混合液に超高圧水銀灯(350W)を用いて光照射を行うと、約30秒でMAPVAとメタクリロイル化ポリロタキサンとの混合物のゲル化物が得られた(MAPVA:メタクリロイル化ポリロタキサン(重量比)=99:1)。

実施例 14

[0092] <本発明の材料の調製>

PAA(平均分子量:25000)100mgと実施例1と同様の方法で調製したメチル化ポリロタキサン(Mw_{PEG} :3.5万、メチル化率:30%、包接率:29%)100mgをDMSO1mlに溶解し、N-エチル-N'-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド20mg、ジイソプロピルエチルアミン20 μ Lを加え、室温で5時間放置し、PAAとポリロタキサンとがエステル結合により架橋した混合ゲル化物を得た(PAA:メチル化ポリロタキサン(重量比)=1:1)。

図面の簡単な説明

[0093] [図1]本発明の材料の概念図である。

[図2]実施例1(ゲル化物A-1)と比較例1(ゲル化物A-2)との粘弾性曲線を示す図である。

[図3]実施例2(ゲル化物A-3)と比較例2(ゲル化物A-4)との粘弾性曲線を示す図である。

請求の範囲

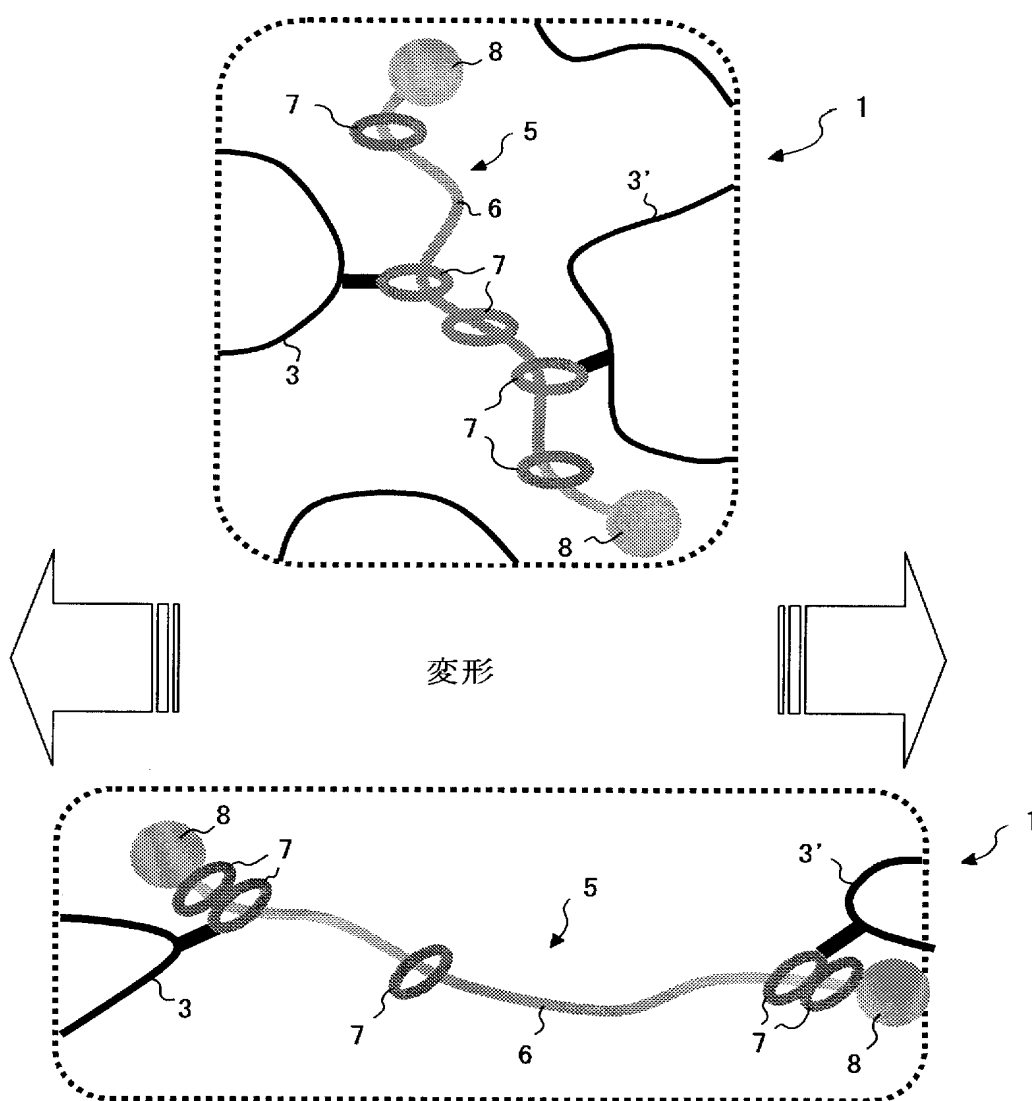
- [1] ポリロタキサン及びポリマーを有する材料であって、該ポリロタキサンは、環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有し、前記ポリロタキサンと前記ポリマーの少なくとも一部とが、前記環状分子を介して結合する、上記材料。
- [2] 前記ポリマーは、該ポリマーのすくなくとも一部が物理的及び／又は化学的に架橋している請求項1記載の材料。
- [3] ポリロタキサンとポリマーとの重量比((ポリロタキサン)/(ポリマー))が1/1000以上である請求項1又は2記載の材料。
- [4] 前記ポリマーが、主鎖又は側鎖に—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する請求項1～3のいずれか1項記載の材料。
- [5] 前記直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項1～4のいずれか1項記載の材料。
- [6] 前記直鎖状分子は、その分子量が1万以上である請求項1～5のいずれか1項記載の材料。
- [7] 前記封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類、置換されていてもよい多核芳香族類、及びステロイド類からなる群から選ばれる請求項1～6のいずれか1項記載の材料。
- [8] 前記環状分子は、—OH基、—NH₂基、—COOH基、エポキシ基、ビニル基、チオール基、及び光架橋基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する請求項1～7のいずれか1項記載の材料。
- [9] 前記環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子である請求項1～8のいずれか1項記載の材料。

- [10] 前記環状分子が置換されていてもよいシクロデキストリン分子であり、該シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン、並びにその誘導体からなる群から選ばれる請求項1～8のいずれか1項記載の材料。
- [11] 前記環状分子が置換されていてもよい α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールである請求項1～10のいずれか1項記載の材料。
- [12] 前記環状分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際に環状分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記環状分子が0.001～0.6の量で直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項1～11のいずれか1項記載の材料。
- [13] 前記ポリマーと前記ポリロタキサンの環状分子とは、架橋剤により化学結合されている請求項1～12のいずれか1項記載の材料。
- [14] 前記架橋剤は、その分子量が2000未満である請求項13記載の材料。
- [15] 前記架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネ酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれる請求項13又14記載の材料。
- [16] 前記材料は、光学材料、コンタクトレンズ、生体材料、医療用材料、タイヤ用材料、塗布剤、及び接着剤からなる群から選ばれる請求項1～15のいずれか1項記載の材料。
- [17] ポリロタキサン及びポリマーを有する材料の製造方法であって、
a) 環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンとポリマーとを混合する工程、
b) 前記ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程、及び
c) 前記ポリマーの少なくとも一部と前記ポリロタキサンとを、前記環状分子を介して結合させる工程、を有する、上記方法。
- [18] 前記b)工程において、前記ポリマーの少なくとも一部を化学架橋する請求項17記

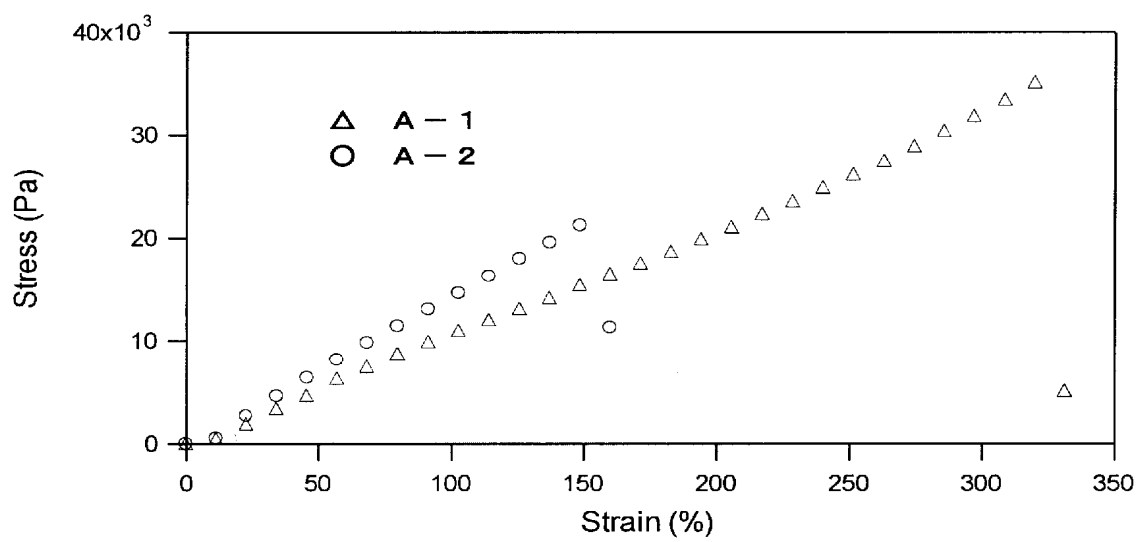
載の方法。

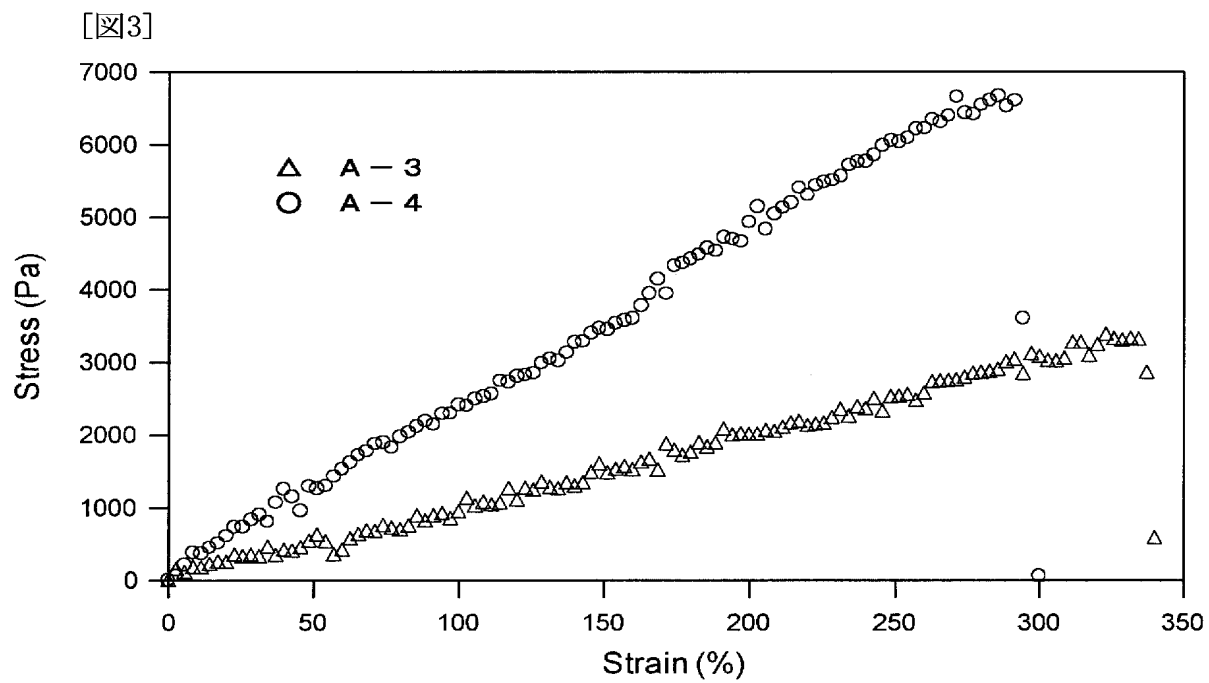
- [19] 前記c)工程を前記b)工程後に行う請求項17又は18記載の方法。
- [20] 前記c)工程を前記b)工程前に行う請求項17又は18記載の方法。
- [21] 前記b)工程と前記c)工程とをほぼ同時に行う請求項17又は18記載の方法。
- [22] ポリロタキサン及びポリマーを有する材料の製造方法であって、
 - a)環状分子、該環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子、及び該直鎖状分子から前記環状分子が脱離しないように直鎖状分子の両端に配置される封鎖基を有してなるポリロタキサンと、前記ポリマーを構成するモノマーとを混合する工程；
 - b)前記モノマーを重合してポリマーを形成する工程；
 - c)前記ポリマーの少なくとも一部を物理的及び／又は化学的に架橋する工程、及び
 - d)前記ポリマーの少なくとも一部と前記ポリロタキサンとを、前記環状分子を介して結合させる工程、を有する、上記方法。
- [23] 前記c)工程において、前記ポリマーの少なくとも一部を化学架橋する請求項22記載の方法。
- [24] 前記b)工程と前記c)工程とをほぼ同時に行う請求項22又は23記載の方法。
- [25] 前記c)工程と前記d)工程とをほぼ同時に行う請求項22～24のいずれか1項記載の方法。
- [26] 前記b)工程と前記c)工程と前記d)工程とをほぼ同時に行う請求項22～25のいずれか1項記載の方法。
- [27] 前記d)工程を前記c)工程前に行う請求項22又は23記載の方法。
- [28] 前記d)工程を前記c)工程後に行う請求項22又は23記載の方法。

[図1]



[図2]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08G85/00, 65/333

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G85/00, 65/333

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	The Japan Society of Mechanical Engineers, Dai 12 Kai Bioengineering Koenkai -Shinseiki ni okeru Bioengineering no Yakuwari o Kangaeru- Koen Ronbunshu, 05 January, 2000 (05.01.00), pages 217 to 218	1-28
X	Junji WATANABE, Toru OYA, Nobuhiko YUI, "Feasibility study of hydrolyzable polyrotaxanes aiming at implantable materials", The Japanese Society for Artificial Organs, 2000, Vol.3, pages 136 to 142	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2005 (07.06.05)

Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006062

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-186511 A (CIBA-Geigy AG.), 08 July, 1994 (08.07.94), Claims & US 5391592 A & TW 214579 A & EP 586332 A1 & NO 9302787 A & FI 9303435 A & CA 2101791 A & ZA 9305641 A & AU 9344349 A & NZ 248318 A & DE 59305382 G & ES 2097482 T3 & MX 184874 B	1-28
A	WO 2001/083566 A1 (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 08 November, 2001 (08.11.01), Claims; Fig. 3 & EP 1283218 A1 & AU 200152644 A & US 2003/0138398 A1 & CN 1426424 A & JP 2001-580191 A	1-28
A	JP 2003-261637 A (Hokushin Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-28
A	JP 2004-083726 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-28
P,A	JP 2004-327271 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 08 G 85/00, 65/333

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C 08 G 85/00, 65/333

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	日本機械学会 第12回バイオエンジニアリング講演会—新世紀における バイオエンジニアリングの役割を考える—講演論文集, 2000. 01. 05発行, p. 217-218	1-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2005

国際調査報告の発送日

28. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Junji Watanabe, Tooru Ooya, Nobuhiko Yui, "Feasibility study of hydrolyzable polyrotaxanes aiming at implantable materials" The Japanese Society for Artificial Organs, 2000, vol. 3, p. 136-142,	1-28
A	JP 06-186511 A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1994. 07. 08, 特許請求の範囲&US 5391592 A&T W 214579 A&EP 586332 A1&NO 9302787 A &FI 9303435 A&CA 2101791 A&ZA 93056 41 A&AU 9344349 A&NZ 248318 A&DE 593 05382 G&ES 2097482 T3&MX 184874 B	1-28
A	WO 2001/083566 A1 (株式会社先端科学技術インキューベ ションセンター) 2001. 11. 08, 特許請求の範囲, 第3図&EP 1 283218 A1&AU 200152644 A&US 2003/01 38398 A1&CN 1426424 A&JP 2001-58019 1 A	1-28
A	JP 2003-261637 A (北辰工業株式会社) 2003. 09. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2004-083726 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2 004. 03. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28
PA	JP 2004-327271 A (東洋インキ製造株式会社) 2004. 11. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28